

용융조제를 사용하지 않는 방법에 의한  
조사 핵재료 물질의 총수소분석

**Total Hydrogen Analysis by Fluxless Method  
for Irradiated Nuclear Material**

박 순 달 · 김 종 구 · 유 길 성 · 김 영 석 · 조 기 수 · 김 원 호

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

**요 약**

불활성기체용융-열전도도 측정법의 수소분석기를 개조하여 글로브박스에 설치했으며 조사 핵재료 물질의 총수소분석에 사용했다. 지르코늄과 티타늄 표준물질로 용융조제인 주석을 사용하지 않고 수소함량 3  $\mu\text{g}$ 까지 분석 가능함을 확인하였다. 표준물질의 매질과 시료의 크기에 따른 수소 회수율을 검토하였다. 시료의 크기와 수소 회수율은 반비례하였으며 지르칼로이 시료의 수소 분석시 같은 4b족 원소인 티타늄 매질의 표준물질을 사용할 수 있었다. 주석을 사용하지 않는 방법에 의한 조사후 핵연료 피복관 및 압력용기의 수소분석이 가능하였으며 분석후 폐기물 발생량을 줄일 수 있었다.

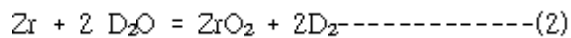
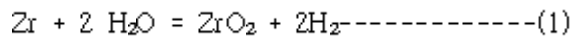
**Abstract**

A hydrogen determinator was modified and installed in the glove box to analyse total hydrogen content in irradiated zircaloy. The analysis method of hydrogen is Inert Gas Fusion(IGF)-Thermal Conductivity Detection(TCD). The hydrogen recoveries of no tin method using Ti and Zr matrix standards, respectively, were good within 3  $\mu\text{g}$  of hydrogen. Also the smaller size of sample showed the better hydrogen recovery. It was found that the hydrogen standard of Ti matrix is available to hydrogen analysis in zircaloy sample. With this no tin method, total hydrogen content of irradiated zircaloy cladding tubes and Zr-2.5Nb pressure tubes was analysed successfully and radioactive waste was reduced after analysis.

**1.서론**

미량의 불순물은 금속의 물성변화를 일으키며 특히 수소농도는 재료의 건전성에 큰 영향을 미친다. 따라서 재료의 사용목적에 따라 수소함량의 상한이 규정되어 있다. 예를 들면 Ti 및 그 합금의 수소함량은 0.013% 이하, 핵연료피복관으로 사용하고 있는 지르코늄 합금에 대해서는

0.0025% 이하로 되어 있다<sup>1</sup>. 지르코늄은 고온의 원자로내에서 경수 혹은 중수와 식 (1), (2)와 같이 반응하여 수소 혹은 중수소를 발생한다<sup>2,3</sup>.



이렇게 발생한 수소 또는 중수소는 핵연료피복관에 흡수되며 최대흡수량은 2~10 at% 범위로 알려져 있다<sup>2</sup>. 수소는 금속중에서 일정농도까지는 단일상의 고용체를 형성하지만 그 농도를 초과하면 수소화물로 석출되어 재료의 취성을 증가시킨다. 특히 원자로의 구조물질과 피복관으로 사용하는 지르코늄의 수소화는 핵연료피복관의 파손원인이 되기도 한다<sup>2,3,4,5,6</sup>. 따라서 안전한 원자로 운전의 보장은 지르코늄 및 그 합금과 같은 핵재료 물질의 철저한 품질관리가 선행되어야 하며 특히 수소분석이 매우 중요하다. 또한 조사 핵연료 피복관의 건전성규명과 부식연구에서 수소분석은 중요한 의미를 갖는다.

금속중의 수소분석법은 시료를 고온 혹은 고온, 용해하여 수소를 추출한 후 정용측압법<sup>7</sup>, 열전도도측정법<sup>5,6,7,8</sup>, 수소 및 중수소 분석을 위한 질량분석법<sup>2,3,8</sup>, 동위원소희석 질량분석법<sup>1</sup> 등이 있다. 최근에는 Zr-2.5Nb 합금을  $1 \times 10^{-7}$  torr의 고진공하에서 Nd-YAG 레이저 빔으로 시편을 고온 추출하여 질량분석법으로 수소와 중수소를 분석하는 방법이 보고되어 있다<sup>8</sup>. 이외에 중성자방사화 분석법을 이용한 극미량의 수소분석법도 보고되어 있다<sup>9</sup>. 가장 고전적인 수소분석법은 수소만 존재할 경우 수소를 물로 전환한 전후의 압력차를 직접 측정하는 정용측압법이며 팔라듐관을 통과한 기체의 수소압력을 측정하는 방법도 있다. 열전도도 측정법은 수소와 운반기체인 알곤 가스의 열전도도차를 이용한다. 질량분석법은 원소의 질량차이를 이용하기 때문에 수소 이외에 동위원소인 중수소의 측정이 가능하여 중수로형 핵연료피복관의 수소분석에 적용하고 있다. 수소와 중수소의 분리는 가스크로마토그래피로도 가능하지만 질량분석법이 보다 우월하다<sup>1</sup>. 동위원소희석 질량분석법은 시편중의 수소를 정량적으로 추출하지 않고 동위원소비로 수소분석을 할 수 있는 방법으로 중수소가 존재하지 않을 때 적용 가능한 방법이다. 금속재료의 수소분석중에서 가장 일반적으로 많이 사용되고 있는 방법은 불활성기체용융-열전도도측정법이다. 이 방법은 시료를 흑연도가니에 가하여 임펄스로나 고주파유도로에서 알곤분위기로 고온 용융할 때 발생한 기체중에서 수소기체를 분리하여 알곤과 수소의 열전도도 차이로 수소함량을 측정한다.

조사핵연료피복관은 핵반응에 의한 여러 가지 핵분열생성물이 묻어 있으며 방사선강도가 높은 물질이다<sup>4</sup>. 따라서 이와 같은 방사성시료의 취급과 분석은 방사선차폐가 가능한 환경에서 해야 한다. 조사핵연료피복관의 수소분석을 하기 위해서는 먼저 수소분석기를 글로브박스에 설치해야 한다. 본 연구에서는 비교적 장치가 간단하고 분석성능이 우수한 불활성기체용융-열전도도측정법의 상용 수소분석기를 개조하여 글로브박스에 설치하였다. 수소분석시 용융조제인 주석을 사용하면 많은 먼지가 발생하며 특히 방사성시료 분석시 이러한 먼지 발생으로 방사성오염이 확산될 수 있다. 따라서 주석을 사용하지 않고 수소를 분석 할 수 있는 농도범위를 결정하였으며 실제 조사 핵연료피복관 수소분석에 적용하였다. 또한 같은 4b 족 원소인 Ti과 Zr 수소표준물질의 매질효과를 검토하였다.

## 2 실험

### 2.1 수소분석기의 개조

기존의 LECO RH-404<sup>®</sup> 수소분석기는 기기구조정부, 시료용융로 및 조정장치로 구성된 임펄스로 부분으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 그림 1에 나타낸 바와 같이 시료를 고온용융하는 임펄스로 부분을 그림 1 (b)에서 분리하여 그림 1 (c)와 같이 사시에 설치하였다. 글로브박스내에 설치할 부분은 구리 재질의 임펄스로 상부전극, 하부전극, 시료 주입구 및 고압변환기로 구성하였다. 방사선에 약한 전자관련 부분과 고장시 글로브박스 환경에서 원격수리가 곤란한 정밀동작 부분을 최대한 분리하였다. 글로브박스 외부 기기와의 연결도는 그림 2와 같다. 고압전선은 전기적인 저항을 고려하여 확장길이를 2 m 이내로 하였으며 냉각수는 수돗물 대신 순환시스템을 사용하였다. 냉각수관은 내압, 내부식성의 재질을 사용하였고 수압 저하를 고려하여 길이를 3 m 이내로 하였다. 시료주입 및 임펄스로 조절용 압축 공기관의 길이도 공기압 저하를 고려하여 3 m 이내로 하였다. 임펄스로 우측면에는 유리 섬유관을 부착하여 시료 용융시 발생하는 먼지를 여과하였다. 임펄스로를 통과한 수소분석용 알곤기체는 글로브박스 외부의 기기구조정부를 통과한 후 다시 글로브박스내로 보내 헤파 필터와 연결하여 건물의 주후드로 배출시켰다. 시료 무게 측정용 정밀전자저울은 글로브박스내에 설치하여 원격 무게측정이 가능하게 했다. 매 1회 분석후 임펄스로 전극을 청소하기 위해 진공청소기를 글로브박스내에 설치하였다.

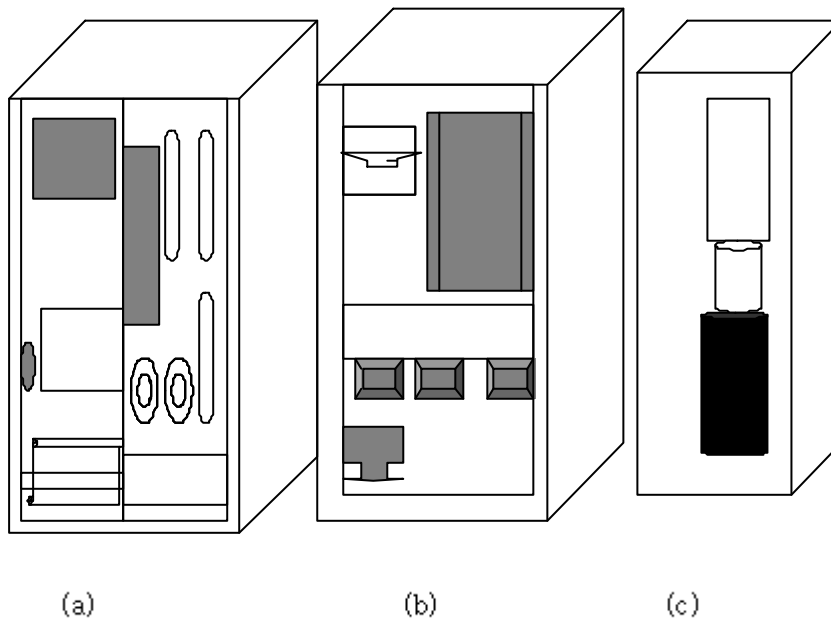


Fig. 1. Hydrogen determinator LECO RH-404<sup>®</sup> system  
(a) main Control unit (b) impulse furnace and control unit  
(c) separated impulse furnace from (b) to be install in a glove box.

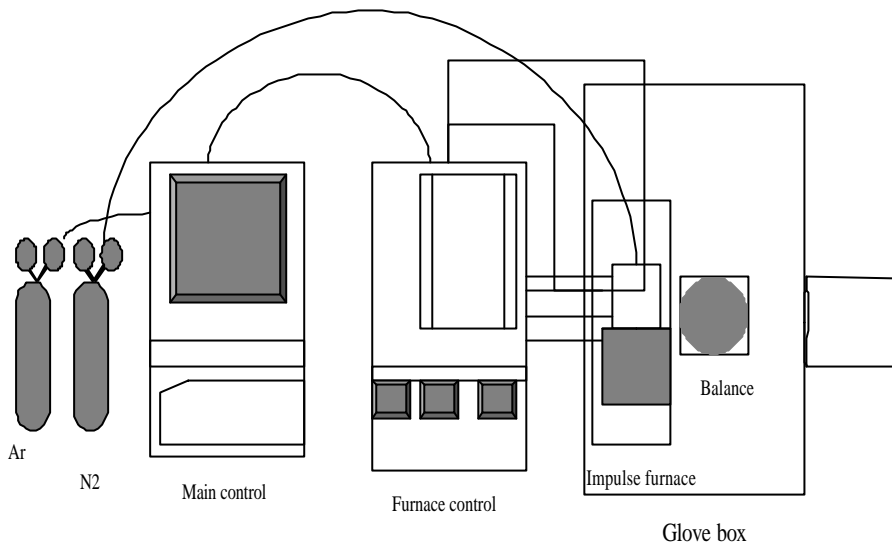


Fig. 2. The lay out of a modified hydrogen determinator.

## 2.2. 글로브박스 설치 기기 성능시험

수소표준물질로 글로브박스에 설치한 수소분석기의 성능을 일반 실험실에 설치한 분석기와 비교하였다. 수소분석에는 용융 조제로 주석을 사용했으며 표준물질은 미국 LECO®사의 Fe(수소  $6.2 \pm 0.5$  ppm part No 501-529, 무게 1 g), Ti(수소  $21.0 \pm 1.8$  ppm, part No 502-024, 무게 0.1 g) 과 미국 Alpha Resources사의 Zr(수소  $16 \pm 2$  ppm, part No AR640, 무게 0.1 g)을 각각 사용하였다.

## 2.3 주석을 사용하지 않은 수소분석

본 연구에서는 주석을 사용하지 않는 수소분석을 시도하였다. 표준검정에는 미국 LECO사의 Ti(수소  $21.0 \pm 1.8$  ppm, part No 502-024 무게, 0.1 g)과 미국 Alpha Resources사의 Zr(수소  $16 \pm 2$  ppm, part No AR640, 무게 0.1 g)을 사용하였다. 작은 봉형태인 Ti 표준물질과 핀 모양의 Zr 표준물질 하나의 무게는 약 0.1 g이다. 시료의 용융과 수소 추출효율을 높이기 위해 하나의 표준 물질을 무게가 10 mg 정도 되게 여러개로 절단하였다. 이 표준물질들을 0.02 ~ 0.6 g 범위에서 시료무게 및 수소함량증가에 따른 수소회수율을 측정하였다. 또한 핵연료피복관 재료로 사용하는 Zr-2.5Nb 합금 시료를 하나의 무게가 약 10 mg되게 절단한 시료 약 0.1 g을 수소분석 하였다. 주석을 사용한 것과 그렇지 않은 분석결과 및 Ti과 Zr의 수소 표준물질로 표준검정한 결과를 각각 비교하였다. 시료크기에 따른 수소 회수율을 검증하기 위해 봉형태의 Ti 표준물질을 절단하지 않고 분석하였으며 주석을 사용한 것과 그렇지 않은 것의 분석결과를 비교하였다.

## 2.4 조사후 핵연료피복관 및 압력용기의 수소분석

조사후 핵연료피복관 및 압력용기는 고에너지의 방사선을 내는 방사성물질이므로 시료 절단은 납으로 된 핫셀에서 취급한다. 튜브형태의 피복관을 약 1 mm 정도의 두께로 잘라 튜브내부에 묻어 있을 수 있는 핵분열생성물과 기름 성분등을 제거하기 위해 산으로 부식시킨 후, 사염화탄소로 충분히 세척하고 더운 공기로 건조시켰다. 세척, 건조가 끝난 시료를 시료준비용 글로브박스에 옮긴후 사등분하여 다시 사염화탄소로 초음파세척하고 온풍 건조시켰다. 시료절단시 시료 하나의 수소 함유량이 3  $\mu\text{g}$ 을 넘지 않도록 했으며 방사선 강도를 줄이기 위해 시료의 크기는 가능한 작게 했다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 글로브박스 설치 기기성능검증

개조 설치한 글로브박스 내부의 공기압은 설계치인 -25 mm H<sub>2</sub>O 이상의 부압을 유지했으며 고압전선, 가스관, 냉각수관 확장에 의한 전압강하 등의 문제점은 발생하지 않았다. 조사된 경수로용 핵연료 피복관 시료 하나의 표면방사선량은 최고 90 mR/h까지 검출되었으나 총무게 약 2.5 g인 17개 조사 중수로용 압력용기의 선량은 약 40 mR/h 상대적으로 낮았다. 글로브박스에 설치한 수소분석기와 일반실험실에 설치한 분석기의 성능을 비교한 분석결과를 표 1에 나타내었다. 수소분석에는 봉 혹은 핀 형태의 표준물질의 한개씩 사용했으며 주석을 용융 조제로 사용했다. 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 Ti, Zr, Fe 표준물질의 수소분석결과에 차이가 없었다. 따라서 임펄스로 부분을 개조하여 글로브박스에 설치한 수소분석기의 성능을 보장할 수 있었다.

Table 1. Performance test results of a hydrogen determinator installed in a open laboratory and in a glove box

No	Fe STD 6.2±0.5		Zr STD 16±2		Ti STD 21±1.8 ppm	
	ppm H, wt≒ 1 g/ea		ppm H wt≒0.1 g/ea		H, wt≒0.1 g/ea	
	open lab	glove box	open lab	glove box	open lab	glove box
1	6.0	6.0	16	16	21	20
2	5.8	6.1	18	18	20	22
3	6.6	6.1	17	14	19	19
4	6.2	6.0	16	18	23	23
5	5.9	6.6	15	17	19	22
6	6.1	6.1	16	19	22	20
7	6.2	5.9	17	15	20	19
8	5.7	6.1	15	16	21	19
9	6.2	6.0	17	18	18	20
10	5.9	6.0	16	16	21	21
mean	6.1±0.2	6.1±0.2	16±1	17±2	20±1.4	21±1.4

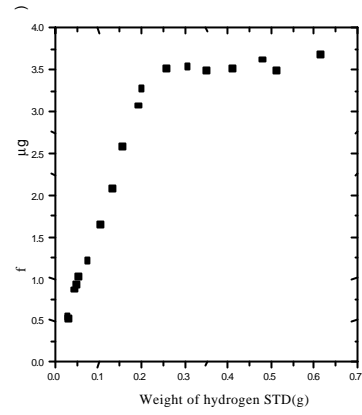
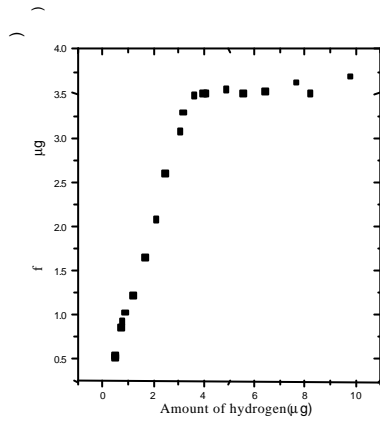
### 3.2 주석을 사용하지 않은 표준검정

일반적으로 불활성기체 용융-운반기체추출법에 의한 금속의 수소분석시 시료의 용융점을 낮추고 수소추출효율을 높이기 위해 주석을 사용한다. 그러나 주석을 사용하면 다량의 금속분말이 발생하는 단점이 있다. 특히 방사성시료인 조사핵연료피복관의 수소분석시 주석을 사용하면 이때 발생하는 다량의 금속분말에 의해 방사성오염이 확산되며 글로브박스 환경에서 제염과 기기유지관리를 어렵게 한다. 따라서 주석을 사용하지 않은 수소분석법을 고안하였다. 무게 약 0.1 g인 가는 핀 형태의 Zr 수소표준물질을 절단한 후 무게를 0.03~0.6 g 까지 평량하여 주석을 사용하지 않고 분석한 결과는 그림 3 (a)에 나타내었다. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 Zr 표준물질 무게 0.2 g, 수소함량 3.2  $\mu\text{g}$ 까지는 수소 회수율이 95~113%의 범위에서 좋은 직선성을 보였다. 사용한 Zr 표준물질의 수소농도 범위가  $16 \pm 2$  ppm이므로 이론적인 값이 검출됨을 알 수 있었다. 그러나 표준물질의 무게 0.25 g 이상이고 가한 수소의 양이 4  $\mu\text{g}$  이상에서는 검출된 수소양이 0.35  $\mu\text{g}$  으로 포화되었다.

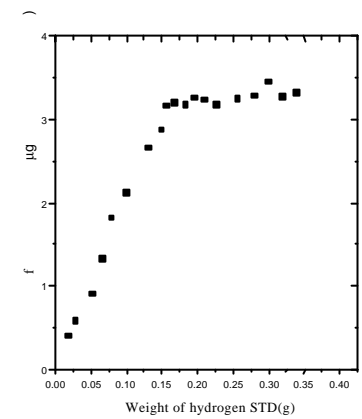
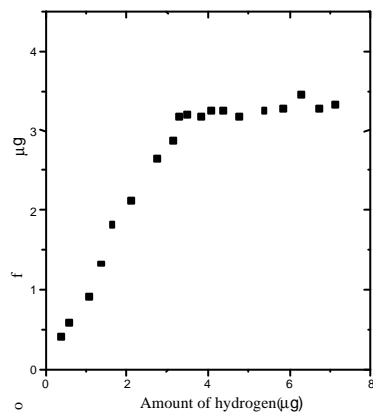
수소농도가  $21.0 \pm 1.8$  ppm이고 무게가 약 0.1 g인 Ti 표준물질을 하나의 무게가 약 0.01 g 이하 되게 절단한 후 0.02~0.34 g까지 평량하여 주석을 사용하지 않고 수소분석한 결과를 그림 3 (b)에 나타내었다. 수소분석결과 그림 3(b)에서 보는 바와 같이 시료무게 약 0.15 g, 수소함량 3.2  $\mu\text{g}$ 까지는 가한 표준물질의 수소함량과 수소 검출량 사이에 좋은 직선성을 보였다. 수소 회수율은 92~111%로 표준물질의 오차범위와 근사한 값을 보였다. 그러나 표준물질의 무게가 약 0.2 g 이상이고 가한 수소함량이 4.1  $\mu\text{g}$  이상에서는 수소 검출량이 3.2~3.5  $\mu\text{g}$  부근에서 포화되었다. 시료 크기에 따른 분석결과를 조사하기 위해 한 개의 무게가 약 0.1 g이고 지름 1 mm, 길이 6 mm인 봉형의 Ti(수소  $21.0 \pm 1.8$  ppm, LECO part No 502-024) 표준물질을 절단하지 않고 가하여 주석첨가 유무에 따라 분석한 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 주석 사용시에는 좋은 분석결과를 보였지만 주석을 사용하지 않았을 때는 시료무게에 따라 회수율이 52~81% 정도였다.

Table 2. Recovery of hydrogen content in Ti matrix standard rod by analysis without cutting it

Ti STD rod	weight(g)	H added ( $\mu\text{g}$ )	H detected ( $\mu\text{g}$ )		Recovery(%)	
			Tin add	no Tin	Tin add	no Tin
1	0.113	2,373	2,373	1,921	100	81
2	0.226	4,746	4,972	3,164	105	67
3	0.339	7,119	7,458	3,729	105	52



(a) Zr STD( $16 \pm 2$ ppm)



(b) Ti STD( $21.0 \pm 1.8$  ppm)

Fig. 3. The trend of hydrogen as a function of hydrogen content and standard sample weight without tin flux.

이상의 결과를 종합하면 수소 회수율은 시료무게 보다 시료중의 수소함유량과 시편의 크기에 관계하였다. Zr과 Ti 표준물질의 분석결과 주석을 사용하지 않고 수소분석을 할 수 있는 범위는 수

소함유량이 약 3  $\mu\text{g}$  까지이며 시편의 크기를 가능한한 작게 하는 것이 좋은 분석결과를 가져왔다. 이와 같은 연구결과는 和田 등의 연구결과와 같이 시료의 크기가 작을수록 좋은 분석결과를 보임을 알 수 있었다<sup>1)</sup>. 따라서 불활성기체용융-운반기체추출법에 의한 Zr 및 그 합금의 수소분석시 주석을 사용하지 않을 경우 시료의 크기를 가능한 작게 하고 수소함유량을 3  $\mu\text{g}$  이하로 유지하면 좋은 분석결과를 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

### 3.3 표준물질 폐질에 따른 수소 분석결과

Ti, Zr은 같은 4b 족 원소이며 수소용해시 발열반응을 하기 때문에 수소의 용해도는 온도가 높아질수록 감소하고 평형압력은 증가하는 성질을 가진다<sup>1,2,3)</sup>. Zr 및 Ti 표준물질로 표준검정한 Zr-2.5Nb 합금의 수소분석 결과를 표 3에 나타내었다. 표 3에서 보는 바와 같이 Ti과 Zr 표준물질로 표준검정한 Zr-2.5Nb 합금의 평균 수소농도가 15~16 ppm으로 Zr-2.5Nb 합금의 수소규제치 이내였으며<sup>2)</sup> 주석사용 유무에 따른 차이는 없었다. 이러한 결과는 실제 조사핵연료피복관 수소분석에서도 마찬가지였다. 이 방법을 이용하여 실제 조사된 경수로용 지르칼로이 핵연료피복관과 중수로용 압력용기의 수소분석을 하였다. 조사 지르칼로이 핵연료 피복관은 시료 세척후에도 약 20 mg정도인 시료 하나의 표면 감마선 선량율이 최고 90 mR/h로 높게 나타났다. 이 시료를 감마 스펙트로미터로 분석한 결과 Cs<sup>137</sup>, Ru<sup>106</sup>, Ce<sup>144</sup>, Co<sup>60</sup>, Mn, Nb, Zr 등의 핵분열 생성물이 검출되었으며 높은 방사선 선량율은 이들 핵분열생성물에 기인함을 알 수 있었다. 따라서 조사 지르칼로이 핵연료 피복관 시료는 가능한 작게 절단하여 시료의 방사선 선량율을 낮추었다. 그러나 조사 Zr-2.5Nb 압력용기는 17개 시편의 총감마선 선량율이 15 Cm에서 40 mR/h로 지르칼로이 피복관보다 낮았다. 그리고 이 시료는 수소함량이 적어 시료의 무게를 약 0.15 g 정도로 하여 분석하였다. 조사핵연료피복관의 수소함량은 핵연료의 연소도와 피복관의 위치에 따라 달라지지만 가압경수로형 핵연료피복관의 경우 수백 ppm 이내로 보고되어 있다.<sup>4,5,6)</sup> 수소분석시 주석을 사용하면 탈기체시 많은 먼지가 발생하여 먼지 흡착관의 유리솜 오염을 촉진시키고 방사성오염을 확산시키며 방사성폐기물의 발생량을 증가시킨다. 따라서 조사 핵연료 피복관과 같은 방사성 시료의 수소분석에서는 본 실험에서와 같이 주석을 사용하지 않는 방법을 이용할 수 있을 것으로 생각된다.



Table 3 Hydrogen analysis results of Zr-2.5Nb alloy sample with and without tin method

number of test run of Zr-2.5Nb sample	calibration with Ti(H 21.0 ± 1.8ppm) weight ≈ 0.1 g/ea		calibration with Zr(H 16 ± 2ppm) weight ≈ 0.1 g/ea	
	H detected (ppm) (Tin add method)	H detected (ppm) (no tin method)	H detected (ppm) (Tin add method)	H detected (ppm) (no tin method)
1	12	11	12	12
2	12	12	13	13
3	13	14	12	14
4	16	15	17	16
5	15	16	16	15
6	18	17	20	18
7	17	18	15	17
8	19	18	19	20
9	19	20	18	18
10	13	14	12	12
mean	15	15	15	16

#### 4. 결론

수소분석기를 개조하여 글로브박스에 설치한 경우 표준 수소분석기와 같은 성능을 유지하였다. 주석을 사용하지 않고 수소분석 할 수 있는 한계는 수소함량 약 3 μg 까지이며 시료의 크기는 가능한 작게 해야 한다. 지르칼로이 시료의 수소분석시 Ti과 Zr의 수소표준물질에 따른 매질 효과는 없었다. 주석을 사용하지 않은 방법으로 조사 지르칼로이 피복관 및 압력용기의 총수소분석을 할 수 있었으며 분석후 폐기물 발생량이 감소되었다.

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행 되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. 渡部和男, 大内 操, 分析化學 34(11) p 677(1985).
2. J. G. van Raaphorst and A. Kout, Fresenius Z. Anal. Chem., 291 p 324(1978).
3. 和田行男, 秋山繁夫, 落合健一, 朝倉祥郎, 堤 健一, 分析機器, 14(9), pp 463 ~476(1975).
4. T. Bredel, "Proceedings of a technical committee meeting on Recent developments in post-irradiation examination techniques for water reactor fuel," pp 263, 17-21 October, 1995.
5. Sayi, -Y. S, Prasad,-Rajendra, Ramakumar, -K. I, Yadav,-C.S, Sankaran,-P.S, Chappu,-G.C, Venugopal,-V, Aggarwal,-S.K, Jain,-H.C and Sood,-D.D, "Proceedings of seventh national symposium on mass spectrometry," Mumbai(India), Indian Society for Mass

Spectrometry, pp 607 ~609, Nov 1996.

6. Sayi, -Y. S, Prasad,-Rajendra, Ramakumar, -K. I, Yadav,-C.S, Sankaran,-P.S, Chappu,-G.C, Venugopal,-V, Aggarwal,-S.K, Jain,-H.C and Sood,-D.D, Nuclear and Radiochemistry Symposium, pp 222 ~223, 21-24 Jan, 1997.

7. 한국산업규격 KSD 2585-1995.

8. Grant A. Bickel, Fred C. Sopchyshyn, Glenn A. McRae, Zane H. Walker, Lawrence W. Green, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B 140, 217(1998).

9. Granada,-J.R, Santisteban,-J.R, "Scientific meeting of the Argentine Association of Nuclear Technology," Plata(Argentina), pp 3, 8-12 Nov, 1993.

10 LECO® Corporation "Instruction manual for LECO® RH-404 Hydrogen Determinator," USA(1989).